

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/085163 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 16/04, 10/04, 8/04, 4/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03283

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. März 2003 (28.03.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

(30) Angaben zur Priorität:  
02008045.3 10. April 2002 (10.04.2002) EP

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten CA, CN, JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)  
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

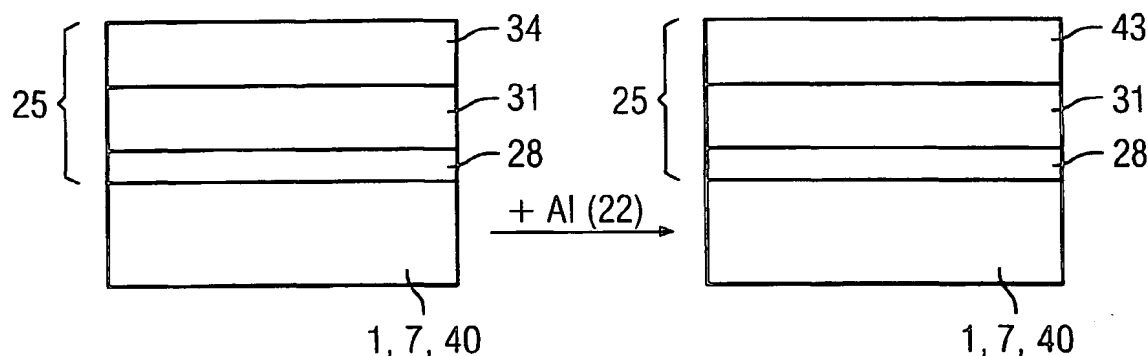
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DERNOVSEK, Oliver [DE/DE]; Franziskanerstrasse 11, 81669 München (DE). REICHE, Ralph [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465 Berlin (DE). COX, Nigel-Philip [GB/DE]; Gipsstrasse 23b, 10119 Berlin (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPONENT COMPRISING A MASKING LAYER

(54) Bezeichnung: BAUTEIL MIT EINER MASKIERUNGSSCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a component. The inventive component comprises a masking layer (25) that can be removed very easily after the component (1) has been coated by virtue of the fact the a good adhesion does not exist between the masking layer (25) and the base material (40) of the component (1) or the masking layer (25) can be easily removed by soaking it with a liquid.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Beschichtung eines Bauteils. Das erfindungsgemäße Bauteil weist eine Maskierungsschicht (25) auf, die sich nach einer Beschichtung der Bauteil (1) sehr leicht entfernen lässt, weil zum einen keine gute Haftung zwischen der Maskierungsschicht (25) und dem Grundmaterial (40) des Bauteils (1) gegeben ist oder die Maskierungsschicht (25) sich durch Eindringen einer Flüssigkeit leicht entfernen lässt.

Bauteil mit einer Maskierungsschicht

Die Erfindung betrifft ein Bauteil nach dem Gattungsbegriff  
5 des Anspruchs 1 und 3.

Bauteile wie z.B. Turbinenschaufeln, insbesondere für  
Gasturbinen, werden insbesondere im Schaufelblattbereich  
beschichtet, weil diese hohen thermischen Belastungen  
10 ausgesetzt sind.

Im Sockel- bzw. im Befestigungsbereich der Turbinenschaufel  
herrschen niedrigere Temperaturen, so dass dort keine  
Beschichtung in Form einer Wärmedämmschicht notwendig ist.  
Keramische Beschichtungen sind in diesem Bereich sogar  
15 unerwünscht, weil der Sockel genau in eine metallische  
Scheibe eingepasst werden muss.

Maskierungen nach dem Stand der Technik, die eine  
Beschichtung verhindern sollen, lassen sich oft schlecht  
20 wieder entfernen, da eine gute Haftung des Materials der  
Maskierung mit dem Grundmaterial der Turbinenschaufel gegeben  
ist oder eine unerwünschte Diffusion von Elementen aus der  
Maskierungsschicht in das Grundmaterial der Turbinenschaufel  
erfolgt.

25

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Maskierungsschicht  
aufzuzeigen, die sich nach einer gewollten Beschichtung der  
Turbinenschaufel in den unerwünschten Bereichen wieder leicht  
30 entfernen lässt, ohne dass es zu einer Beeinflussung des  
Grundmaterials oder der Geometrie der Turbinenschaufel in dem  
maskierten Bereich kommt.

35 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Turbinenschaufel gemäß  
Anspruch 1. Dabei wird eine Keramik direkt auf das  
Grundmaterial der Turbinenschaufel aufgebracht.

Wärmedämmschichten, die auf eine Turbinenschaufel im Schaufelblattbereich aufgebracht werden, weisen in der Regel zwischenliegende Schichten zwischen einem Substrat, d.h. dem Grundmaterial der Turbinenschaufel, und der Wärmedämmschicht auf, wie z.B. sogenannte Haftmittlerschichten, beispielsweise metallisches MCrAlY, oder Diffusionsbarrieren.

Bei der Maskierung wird auf diese Zwischenschichten verzichtet um eine gute Anbindung der Maskierungsschicht zu verhindern. Die Maskierungsschicht ist insbesondere aus Keramik, weil sich die spröde Keramik durch einfache Verfahren, wie z.B. Sandstrahlen, Trockeneisstrahlen entfernen lässt. Das Material für die Keramik wird so gewählt, dass keine oder kaum Diffusion aus der Keramik heraus in das Substrat stattfindet.

Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin durch eine Turbinenschaufel gemäß Anspruch 3 gelöst. Dabei reagiert die Maskierungsschicht mit dem Material des aufzubringenden Materials und lässt sich so leicht entfernen.

Weitere vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemäßen Bauteils gemäß Anspruch 1 bzw. 3 sind in den Unteransprüchen 2, bzw. 4 bis 14 aufgelistet.

Es zeigen

Figur 1 eine Turbinenschaufel nach dem Stand der Technik,

Figur 2 Verfahrensschritte zur Herstellung einer Beschichtung nach dem Stand der Technik,

Figur 3 eine Maskierungsschicht einer erfindungsgemäßen Turbinenschaufel,

Figur 4 eine weitere Maskierungsschicht einer erfindungsgemäßen Turbinenschaufel,

Figur 5, 6 zeigen eine Maskierungsschicht, die mit Material aufzubringender Schichten reagiert, und

Figur 7, 8 wie sich die Maskierungsschicht nach einer Reaktion wieder leicht entfernen lässt.

5 Gleiche Bezugszeichen haben in den verschiedenen Figuren die gleiche Bedeutung.

Figur 1 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Turbinenschaufel 1, insbesondere eine Laufschaufel für eine Gasturbine, die sich entlang einer Längsachse 4 erstreckt. Die Turbinenschaufel 1 weist entlang der Längsachse 4 aufeinanderfolgend einen Befestigungsbereich 7, eine daran angrenzende Schaufelplattform 10 sowie einen Schaufelblattbereich 13 auf.

15 Der Befestigungsbereich 7 ist als ein Schaufelfuß 16 ausgebildet, der zur Befestigung der Turbinenschaufel 1 an einer nicht näher dargestellten Welle einer ebenfalls nicht dargestellten Strömungsmaschine dient. Der Schaufelfuß 16 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere

20 Ausgestaltungen, beispielsweise als Tannenbaum- oder Schwalbenschwanzfuß sind möglich.

Bei herkömmlichen Turbinenschaufeln 1 werden in allen Bereichen der Turbinenschaufel massive metallische Werkstoffe, insbesondere Nickel- oder Cobalt-basierte Superlegierungen, verwendet. Die Turbinenschaufel kann hierbei durch ein Gussverfahren, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

30 Insbesondere der Befestigungsbereich 7 ist aus Metall, weil der passgenau in eine entsprechende Form einer Scheibe eingeklemmt wird. Spröde keramische Beschichtungen würden dabei abplatzen und die Geometrie im Befestigungsbereich

35 verändern.

Der Schaufelblattbereich 13 ist beispielsweise mit einer Wärmedämmschicht beschichtet, wobei zwischen dem Grundmaterial der Turbinenschaufel 1 beispielsweise noch weitere Schichten, wie z.B. Haftvermittlerschichten (MCrAlY-Schichten) angeordnet sein können.

Ein erfindungsgemäßes Bauteil in Form einer Turbinenschaufel 1 kann eine Leit- oder Laufschaufel einer beliebigen Turbine, insbesondere einer Dampf- oder Gasturbine, sein.

Figur 2 zeigt, was passiert, wenn die Oberfläche der Schaufel 1 keine Maskierungsschicht 25 (Fig. 3) aufweist. Das Material 22 einer Zwischenschicht 19 (MCrAlY), die beispielsweise durch Plasmaspritzen, durch PVD oder CVD oder Eintauchen in ein flüssiges Metall oder Aufbringen von Pulver in jeglicher Form auf eine Oberfläche der Turbinenschaufel 1 aufgebracht wurde und die Zwischenschicht 19 bildet, führt zu einer Reaktion des Materials 22 mit der Turbinenschaufel 1 und zu einer guten Haftung der Zwischenschicht 19 mit dem Grundmaterial der Turbinenschaufel 1.

Wenn die Zwischenschicht 19 wieder entfernt werden soll, weil sie bspw. im Befestigungsbereich 7 unerwünscht ist, so bereitet es daher große Probleme, weil sich die Geometrie des Befestigungsbereichs 7 durch teilweises Entfernen des Grundmaterials des Substrats 40 verändert.

Figur 3 zeigt ein erfindungsgemäßes Bauteil in Form einer Turbinenschaufel 1 mit einer Maskierungsschicht 25. Auf die Turbinenschaufel 1 wird bspw. zuerst eine erste Funktionsschicht 28 aufgebracht. Dies ist beispielsweise eine nanometerdünne Polycarbosilanschicht, die bei 200°C an Luft vernetzt und eine gute Haftung zum Grundmaterial 40 der Turbinenschaufel 1 ermöglicht.

Auf die erste Funktionsschicht 28 wird beispielsweise eine Gradientenschicht 31 aufgebracht, wobei das Material für die Gradientenschicht 31 eine Mischung aus Polysiloxan und einer Metallkeramik und/oder Metall ist.

5 Die Gradientenschicht 31 kann beispielsweise in Form eines Schlickers mit Schichtdicken von 10 - 30  $\mu\text{m}$  Dicke aufgebracht werden und ebenfalls bei etwa 200°C an Luft vernetzt werden. Als metallischer Füllstoff wird diesem Material der Gradientenschicht 31 ein weiteres Pulver, insbesondere der  
10 Zusammensetzung MCrAlY, wobei M für Fe, Co, Ni steht, beigefügt, weil dieses aufgrund seines Ausdehnungskoeffizienten als Zwischenschicht (Haftvermittlerschicht) zwischen Grundmaterial 40 und keramischer Wärmedämmschicht verwendet wird.

15 Auf die Gradientenschicht wird eine Reaktivschicht 34 aufgebracht, wobei diese bspw. aus einem reinen Kohlenstoffprecursor besteht. Die Vernetzung innerhalb der Reaktivschicht 34 erfolgt bei 180°C an Luft.

20 Die vernetzen Schichten 28, 31, 34 werden durch eine thermische Behandlung bei 1000°C in Argonatmosphäre in eine Keramik umgewandelt, durch den sogenannten Pyrolyseprozess. Aufgrund der Dichteänderung des metallorganischen Precursors  
25 wie z.B. des Polysiloxans mit einer Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup> in eine Siliciumoxycabidphase (SiOC) mit einer Dichte von ca. 2,3 g/cm<sup>3</sup>, ist eine 10 - 30  $\mu\text{m}$  dicke, dichte und rissfreie Beschichtung nicht möglich. Deshalb werden dem Polymer metallische oder keramische Füllstoffe beispielsweise mit  
30 einem Volumenanteil von 30 - 50% zugesetzt, um die stattfindende Phasenumwandlung des Polymers und die Rissbildung gezielt zu steuern und die thermomechanischen Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten an der Grenzfläche zwischen Metall  
35 (Turbinenschaufel 1) und Maskierungsschicht 25 zu minimieren oder zu eliminieren.

Die geforderte Temperaturbeständigkeit der Markierungsschicht ist durch die thermische Phasentransformation des Polycarbosilans in die entsprechende hochtemperaturbeständige SiOC bzw. Graphitphase gegeben.

5

Während des Beschichtungsprozesses wird ein Material 22 auf den Schaufelblattbereich 13 der Turbinenschaufel 1 und auf die Maskierungsschicht 25 aufgebracht. Das Material 22 reagiert mit der Reaktivschicht 34 zu einer Reaktionsschicht 43, d.h. zu einem Material, das hochtemperaturbeständig ist, aber beispielsweise in Wasser löslich ist, also leicht entfernbar ist.

Das Material 22 ist beispielsweise Aluminium, das auf die Turbinenschaufel 1 aufgebracht wird, um eine Aluminidschicht zu bilden. Eine solche Aluminidschicht kann durch Plasmaspritzen oder Verfahren wie sie in dem EP-Patent 0 525 545 B1 und dem EP-Patent 0 861 919 B1 angegeben sind, aufgebracht werden.

20

Bei Aluminium reagiert der Kohlenstoff der Reaktivschicht 34 mit Aluminium zu  $Al_4C_3$ . Wenn der Schaufelblattbereich 13 vollständig beschichtet ist, kann die gesamte Schaufel insbesondere der Befestigungsbereich 7 in Wasser eingebracht werden, wodurch sich die mit dem Material 22 umgewandelte wasserlösliche Reaktionsschicht 43 auflöst.

Die unterliegenden Schichten 28, 31 lassen sich leicht durch Trockeneisstrahlen entfernen, so dass durch die Entfernungungsverfahren keine Geometrieänderung im Befestigungsbereich 7 erfolgt.

Aluminium wird beispielsweise beim Refurbishment, d.h. u.a. beim Entfernen verbrauchter MCrAlY-Schichten, auf eine Turbinenschaufel 1 aufgebracht.

Statt des hier beispielsweise gezeigten dreischichtigen Aufbaus, kann die Maskierungsschicht 25 auch eine Gradientenschicht sein, die einen graduellen Aufbau aufweist,

d.h. auf dem Substrat 40 ist die Zusammensetzung so gewählt, dass eine gute Haftung ermöglicht ist, und an der äußeren Oberfläche ist die Zusammensetzung so, dass diese mit dem Material 22 noch aufzubringender Schichten reagiert.

5

Figur 4 zeigt ein erfindungsgemäßes Bauteil in Form einer Turbinenschaufel 1 mit einer Maskierungsschicht 25.

10 Auf die beispielsweise metallische Turbinenschaufel 1 wird direkt eine keramische Schicht 37 aufgebracht, die die Maskierungsschicht 25 bildet. Dies kann bspw. eine Oxidkeramik, die dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats angepasst ist, sein.

15 Zwischen der keramischen Schicht 37 und dem metallischen Substrat 40 der Turbinenschaufel 1 sind keine weiteren Schichten, insbesondere keine Haftvermittlerschichten vorhanden, so dass sich durch leichten Energieeintrag, wie z.B. Sandstrahlen oder Trockeneisstrahlen, die keramische  
20 Schicht 25,37 entfernen lässt. Die dichte keramische Schicht 37 bildet auch während eines Beschichtungsverfahrens der Turbinenschaufel 1 mit verschiedenen Schichten, wie z.B. Haftvermittlerschichten oder Wärmedämmschichten, eine Diffusionsbarriere.

25

Die Maskierungsschicht 25 kann auch erst mit dem Material 22 noch aufzubringender Schichten beispielsweise zu einer spröden Schicht 43, beispielsweise einer keramischen Schicht 37 reagieren. Die keramische Schicht 37 kann sich  
30 beispielsweise auch erst nach einer weiteren Wärmebehandlung ausbilden (Pyrolyse).

Solche spröden Schichten 43 lassen sich durch einfache Verfahren wie Thermoschockverfahren oder Sandstrahlen oder Trockeneisstrahlen, d.h. durch Energie einbringende, aber  
35 nicht abrasiv wirkende Strahlverfahren entfernen.



Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Maskierungsschicht 25 mit dem Material 22 aufzubringender Schichten zu einer wasserlöslichen Schicht 43 reagiert.

5     Dabei können unter der obersten Schicht der Maskierungsschicht weitere Schichten vorhanden sein, d.h. die Maskierungsschicht 25 kann mehrschichtig aufgebaut sein. Dabei gibt es die Möglichkeit, eine Anbindungsschicht direkt auf das Substrat 40 des beschichteten Bauteils aufzubringen  
10     und weiterhin eine Gradientenschicht aufzubringen, die eine Anpassung an thermische Ausdehnungskoeffizienten ermöglicht, so dass die Maskierungsschicht 25 auch während der Maskierung rissfrei bleibt, so dass kein Material auf das Substrat 40 des zu beschichtenden Bauteils gelangen kann.

15

Figur 5 zeigt eine Turbinenschaufel 1 mit einem Substrat 40, auf dem eine Maskierungsschicht 25 aufgebracht ist. Das Material der Maskierungsschicht reagiert und diffundiert  
20     nicht bei den höheren Temperaturen des Beschichtungsverfahrens mit dem Material des Substrats 40.

Während des Beschichtungsverfahrens trifft Material 22 auf die Maskierungsschicht 25 auf und reagiert mit dieser. Die  
25     Reaktion kann auch in einer nachgelagerten Wärmebehandlung stattfinden, wenn die Reaktionstemperatur höher liegt als die Substrattemperatur während der Beschichtung. Die so gebildete Reaktionsschicht 43 (Fig. 6) lässt sich nach dem Beschichtungsverfahren der Turbinenschaufel wieder leicht  
30     entfernen, weil sie beispielsweise spröde oder wasserlöslich ist. Das Material 22 trifft also auch auf die unmaskierten Bereiche des Substrats 40 der Turbinenschaufel 1 auf und bildet eine gewünschte Beschichtung 55 (Fig. 6).

35

Figur 7 zeigt ein Wasserbad 46, in dem eine Turbinenschaufel mit einer wasserlöslichen Schicht 43 eingebracht ist. Durch

die Wasserlöslichkeit lässt sich die Schicht 43 leicht entfernen, so dass nach Herausnahme der Turbinenschaufel 1 aus dem Wasserbad ein unbeschichteter Teil und ein gewünschter beschichteter Teil 55 der Turbinenschaufel 1 vorhanden ist. Die Reaktionsschicht 43 kann auch durch Wasserstrahlen entfernt werden, wobei da noch ein kleiner Energieeintrag vorhanden ist.

Ebenso kann die beispielsweise spröde Reaktionsschicht 43 durch einen Energieeintrag aus einer Bestrahlungsanlage 49 (Ultraschall, Trockeneisstrahler, Sandstrahler) abgetragen werden. (Fig. 8)

## Patentansprüche

1. Für eine teilweise Beschichtung vorgesehenes Bauteil,  
insbesondere eine Turbinenschaufel,  
das eine Maskierungsschicht auf Flächen des Bauteils  
aufweist, die nicht beschichtet werden sollen,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Maskierungsschicht (25) aus Keramik (37) ist und  
direkt auf dem Grundmaterial (40) des Bauteils (1)  
aufliegt,

wobei keine oder nur eine geringe chemische Verbindung  
zwischen Maskierungsschicht (25) und dem Grundmaterial  
(40) des Bauteils (1) vorhanden ist,  
so dass sich keine gute Haftung zwischen  
Maskierungsschicht (25) und Grundmaterial (40) ergibt.

2. Bauteil nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Keramik (37) eine Oxidkeramik ist.

3. Für eine teilweise Beschichtung vorgesehenes Bauteil,  
insbesondere eine Turbinenschaufel,  
das eine Maskierungsschicht auf Flächen des Bauteils  
aufweist, die nicht beschichtet werden sollen,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Maskierungsschicht (25) mit Material (22) auf das  
Bauteil (1) aufzubringender Schichten (19) reagiert und  
sich aufgrund der Reaktion zwischen diesem Material (22)  
und Material der Maskierungsschicht (25) wieder leicht  
entfernen lässt.

4. Bauteil nach Anspruch 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Maskierungsschicht (25) mit dem Material (22) auf das Bauteil (1) aufzubringender Schichten (19) eine spröde Schicht (43) bildet.

5. Bauteil nach Anspruch 3 oder 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Maskierungsschicht (25) mit dem Material (22) auf das Bauteil (1) aufzubringender Schichten (19) eine keramische Schicht oder eine Vorstufe zu einer keramischen Schicht (43) bildet.

6. Bauteil nach Anspruch 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

die Maskierungsschicht (25) mit dem Material (22) auf das Bauteil (1) aufzubringender Schichten (19) eine wasserlösliche Schicht bildet.

7. Bauteil nach Anspruch 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

auf ein Grundmaterial (40) des Bauteils (1) eine erste Funktionsschicht (28), als ein Teil der Maskierungsschicht (25), aufgebracht wird, die eine gute Haftung zum Grundmaterial des Bauteils (1) ermöglicht.

8. Bauteil nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
5 die erste Funktionsschicht (28) aus Carbosilan besteht.

9. Bauteil nach Anspruch 7,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass  
  
eine Gradientenschicht (31) auf die erste Funktionsschicht  
(28) aufgebracht wird, die eine dichte und rissfreie  
Beschichtung der Maskierungsschicht (25) ermöglicht.

15

10. Bauteil nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
20 die Gradientenschicht (31) eine Mischung aus Polysiloxan,  
Metall und/oder einer Metallkeramik ist.

11. Bauteil nach Anspruch 10,  
25 bei der der Gradientenschicht (31) ein Füllstoff zugesetzt  
ist, um thermomechanische Spannungen in der  
Maskierungsschicht (25) oder zwischen Maskierungsschicht  
(25) und einem Substrat (40) des Bauteils (1) aufgrund  
unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu  
30 verhindern.

12. Bauteil nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
35 die Maskierungsschicht (25) zumindest teilweise  
kohlenstoffhaltig ist, insbesondere an ihrer äußeren

13

Oberfläche.

14. Bauteil nach Anspruch 3,  
5 d a u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass  
die Maskierungsschicht (25) eine Gradientenschicht ist.

FIG 1

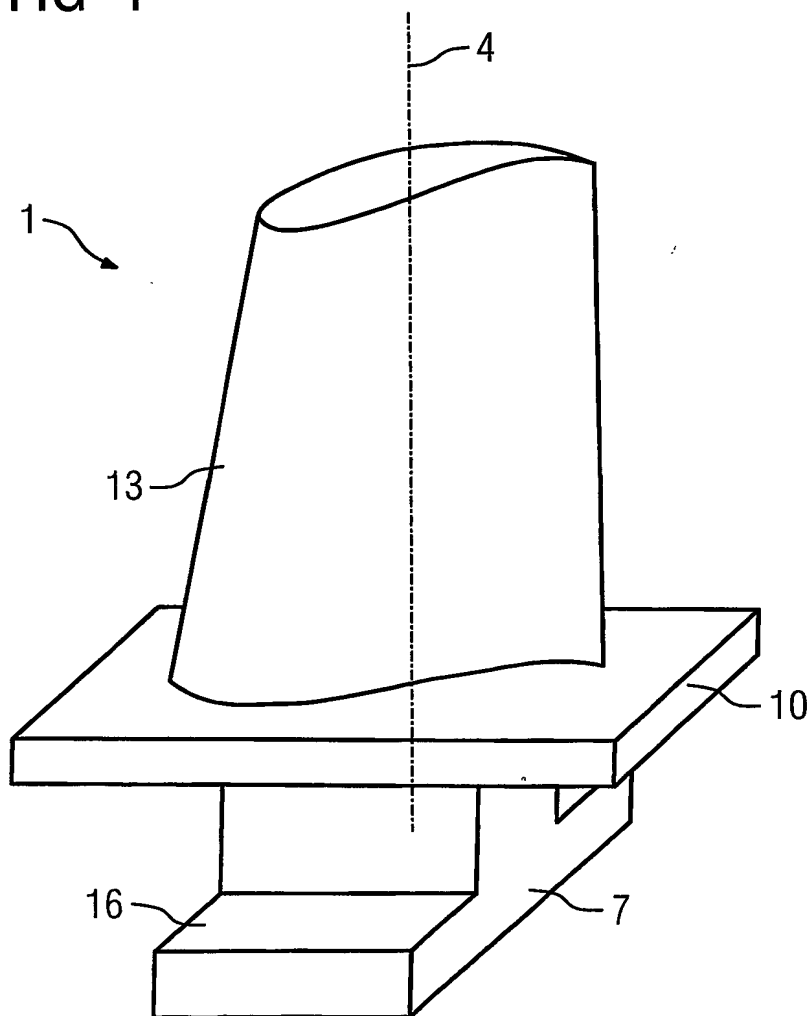


FIG 2

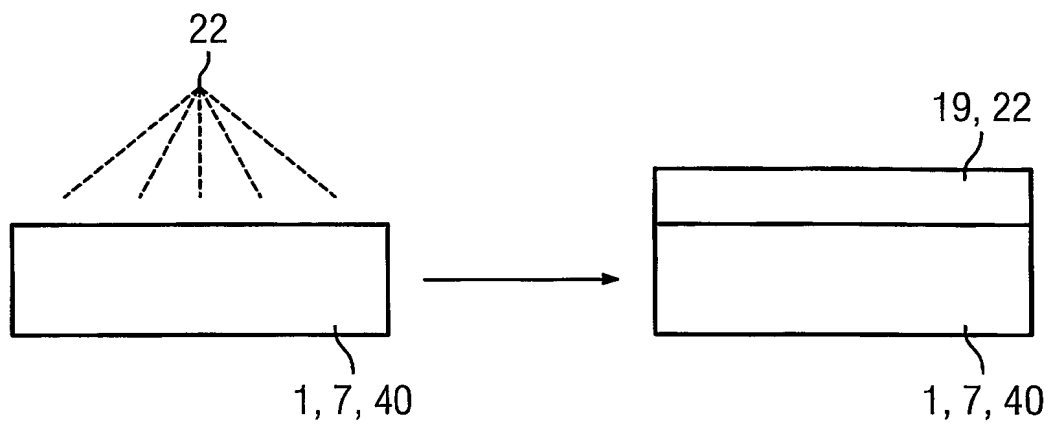


FIG 3

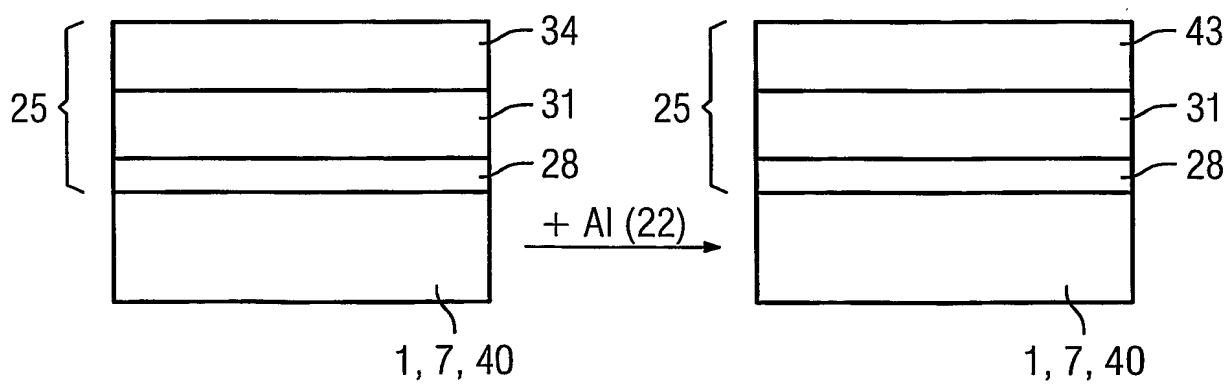




FIG 4

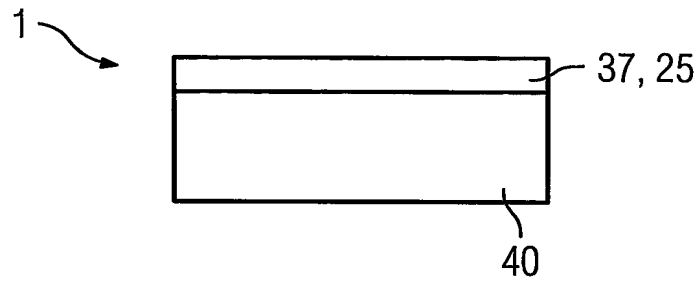


FIG 5

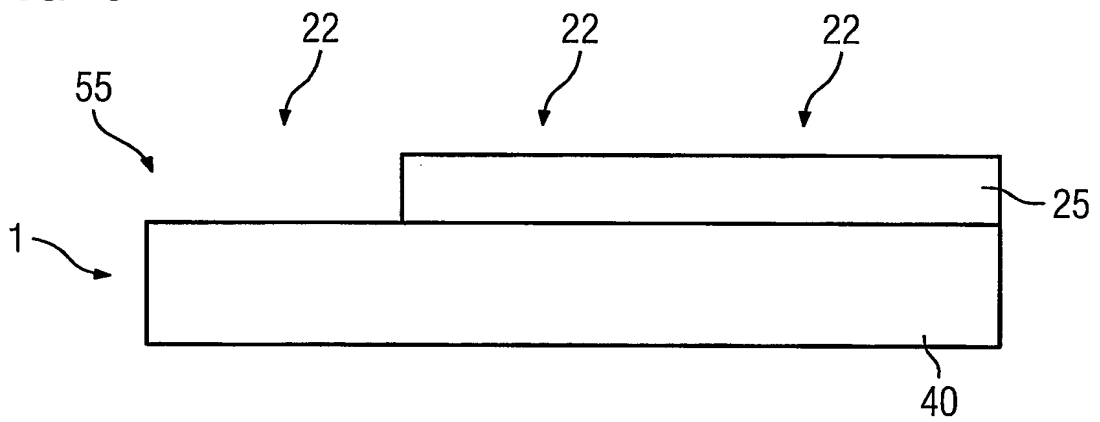


FIG 6

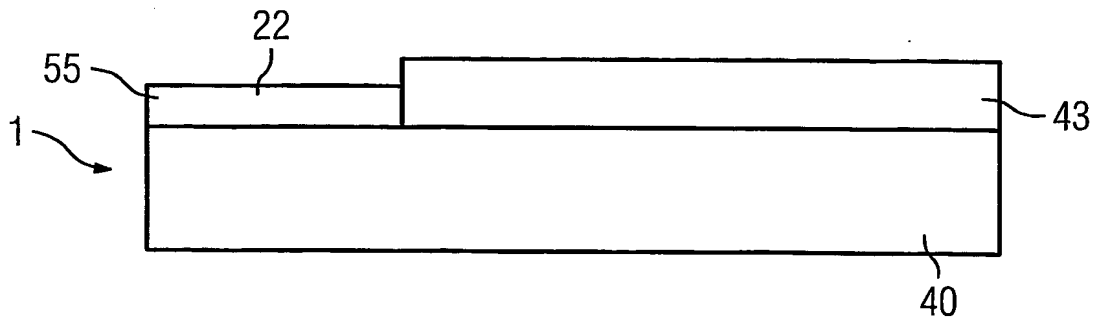


FIG 7

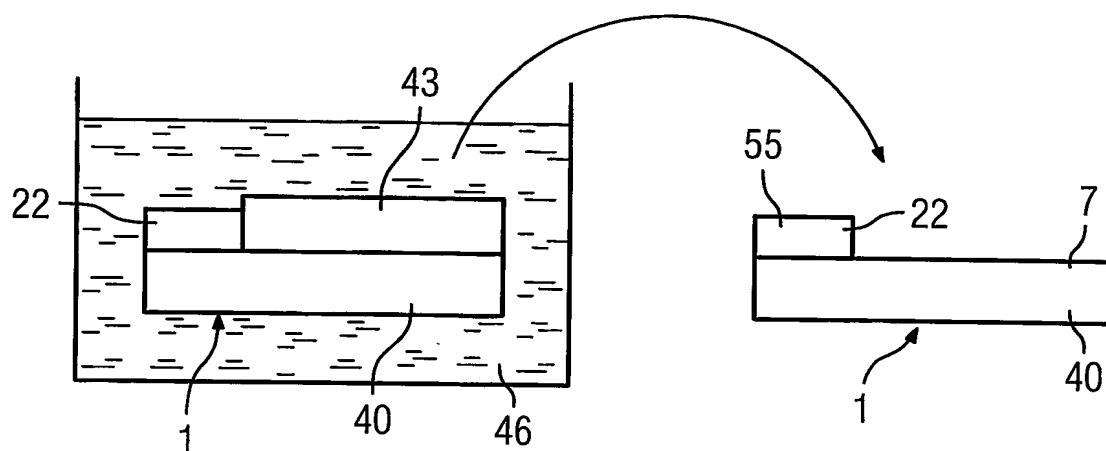
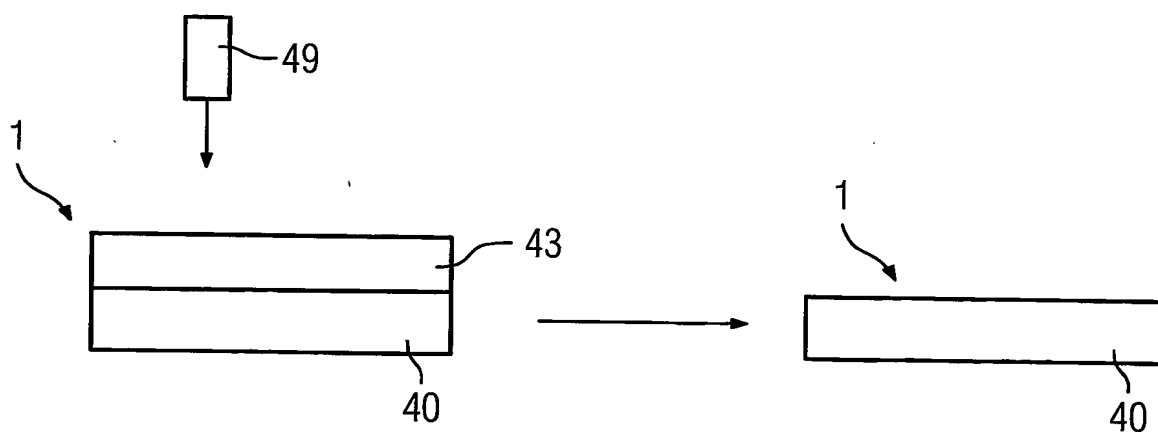


FIG 8



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03283

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/04 C23C10/04 C23C8/04 C23C4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, IBM-TDB

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 845 139 A (BALDI ALFONSO L) 4 July 1989 (1989-07-04) example 1	3-5, 7, 12
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 October 1999 (1999-10-29) & JP 11 181561 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 6 July 1999 (1999-07-06) abstract	1, 2
X	--- GB 2 210 387 A (ROLLS ROYCE PLC) 7 June 1989 (1989-06-07)	1
A	page 1, line 1 - line 31 --- -/--	2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 July 2003

Date of mailing of the international search report

31/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuft, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

pplication No

PCT/EP

03283

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1983-708382 XP002230816 -& JP 58 093866 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 3 June 1983 (1983-06-03) abstract ---	9-11,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 14, 5 March 2001 (2001-03-05) & JP 2000 311870 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 7 November 2000 (2000-11-07) abstract ---	6
A	US 2001/007708 A1 (SZALA LAWRENCE EDWARD ET AL) 12 July 2001 (2001-07-12) paragraph '0034! ---	8,10,12
A	US 5 867 762 A (RAFFERTY KEVIN ET AL) 2 February 1999 (1999-02-02) column 3, line 56 -column 4, line 38 ---	3-14
A	US 4 128 522 A (ELAM RICHARD C) 5 December 1978 (1978-12-05) column 2, line 58 -column 4, line 68 -----	3-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

pplication No

PCT/EP

03283

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4845139	A	04-07-1989	US 4260654 A	07-04-1981
			US 4537927 A	27-08-1985
			US 5182078 A	26-01-1993
			US 5194219 A	16-03-1993
			CA 1154636 A1	04-10-1983
			DE 3033074 A1	02-04-1981
			FR 2465006 A1	20-03-1981
			GB 2058844 A , B	15-04-1981
			IL 60993 A	30-11-1983
			JP 1030907 B	22-06-1989
			JP 1552543 C	23-03-1990
			JP 56096067 A	03-08-1981
			NL 8005016 A , B,	10-03-1981
			SE 8006214 A	08-03-1981
			US 4970114 A	13-11-1990
			US 4350719 A	21-09-1982
			US 4965095 A	23-10-1990
			US 4977036 A	11-12-1990
			US 4615920 A	07-10-1986
			US 4820362 A	11-04-1989
			US 4824482 A	25-04-1989
JP 11181561	A	06-07-1999	NONE	
GB 2210387	A	07-06-1989	NONE	
JP 58093866	A	03-06-1983	JP 1317636 C	29-05-1986
			JP 60045704 B	11-10-1985
JP 2000311870	A	07-11-2000	US 6461796 B1	08-10-2002
US 2001007708	A1	12-07-2001	US 5902647 A	11-05-1999
US 5867762	A	02-02-1999	NONE	
US 4128522	A	05-12-1978	DE 2733908 A1	02-02-1978
			FR 2359965 A1	24-02-1978
			GB 1535691 A	13-12-1978
			US 4181758 A	01-01-1980

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat. s Aktenzeichen

PCT/EP 03283

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C16/04 C23C10/04 C23C8/04 C23C4/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, IBM-TDB

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 845 139 A (BALDI ALFONSO L) 4. Juli 1989 (1989-07-04) Beispiel 1	3-5,7,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) & JP 11 181561 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 6. Juli 1999 (1999-07-06) Zusammenfassung	1,2
X	GB 2 210 387 A (ROLLS ROYCE PLC) 7. Juni 1989 (1989-06-07)	1
A	Seite 1, Zeile 1 - Zeile 31	2
	----	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ekhult, H

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198328  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class M13, AN 1983-708382  XP002230816  -&amp; JP 58 093866 A (AGENCY OF IND SCI &amp;  TECHNOLOGY), 3. Juni 1983 (1983-06-03)  Zusammenfassung</p>	9-11,14
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 2000, no. 14,  5. März 2001 (2001-03-05)  &amp; JP 2000 311870 A (MITSUBISHI ELECTRIC  CORP), 7. November 2000 (2000-11-07)  Zusammenfassung</p>	6
A	<p>US 2001/007708 A1 (SZALA LAWRENCE EDWARD  ET AL) 12. Juli 2001 (2001-07-12)  Absatz '0034!</p>	8,10,12
A	<p>US 5 867 762 A (RAFFERTY KEVIN ET AL)  2. Februar 1999 (1999-02-02)  Spalte 3, Zeile 56 -Spalte 4, Zeile 38</p>	3-14
A	<p>US 4 128 522 A (ELAM RICHARD C)  5. Dezember 1978 (1978-12-05)  Spalte 2, Zeile 58 -Spalte 4, Zeile 68</p>	3-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat: Aktenzeichen  
PCT/EP/03283

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4845139 A	04-07-1989	US 4260654 A	07-04-1981
		US 4537927 A	27-08-1985
		US 5182078 A	26-01-1993
		US 5194219 A	16-03-1993
		CA 1154636 A1	04-10-1983
		DE 3033074 A1	02-04-1981
		FR 2465006 A1	20-03-1981
		GB 2058844 A ,B	15-04-1981
		IL 60993 A	30-11-1983
		JP 1030907 B	22-06-1989
		JP 1552543 C	23-03-1990
		JP 56096067 A	03-08-1981
		NL 8005016 A ,B,	10-03-1981
		SE 8006214 A	08-03-1981
		US 4970114 A	13-11-1990
		US 4350719 A	21-09-1982
		US 4965095 A	23-10-1990
		US 4977036 A	11-12-1990
		US 4615920 A	07-10-1986
		US 4820362 A	11-04-1989
		US 4824482 A	25-04-1989
JP 11181561 A	06-07-1999	KEINE	
GB 2210387 A	07-06-1989	KEINE	
JP 58093866 A	03-06-1983	JP 1317636 C	29-05-1986
		JP 60045704 B	11-10-1985
JP 2000311870 A	07-11-2000	US 6461796 B1	08-10-2002
US 2001007708 A1	12-07-2001	US 5902647 A	11-05-1999
US 5867762 A	02-02-1999	KEINE	
US 4128522 A	05-12-1978	DE 2733908 A1	02-02-1978
		FR 2359965 A1	24-02-1978
		GB 1535691 A	13-12-1978
		US 4181758 A	01-01-1980